

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/013733

International filing date: 27 July 2005 (27.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-252138
Filing date: 31 August 2004 (31.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 September 2005 (09.09.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 8 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 5 2 1 3 8

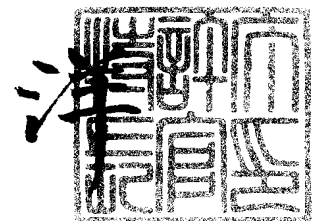
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 2 5 2 1 3 8
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 株式会社日立国際電気

2 0 0 5 年 8 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	20410203HK
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01L 21/02
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気 内
【氏名】	寺崎 正
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気 内
【氏名】	小川 雲龍
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気 内
【氏名】	中山 雅則
【特許出願人】	
【識別番号】	000001122
【氏名又は名称】	株式会社日立国際電気
【代理人】	
【識別番号】	100098534
【弁理士】	
【氏名又は名称】	宮本 治彦
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	063485
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0015305

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

シリコン基板表面を薬液によりエッチングした後に形成される酸化珪素膜を、前記シリコン基板温度 800℃以上で加熱する加熱処理工程と、

前記加熱処理された酸化珪素膜および／または前記加熱処理された酸化珪素膜上に形成された酸化珪素膜を窒素を含むプラズマにより窒化して酸窒化珪素膜を形成する酸窒化珪素膜形成工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法

【技術分野】

【０００１】

本発明は半導体装置の製造方法に関し、特に、プラズマ生成装置を用いてゲート絶縁膜用酸化珪素膜を形成する工程を備える半導体装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、プラズマ生成装置を用いてゲート絶縁膜用酸化珪素膜を形成する場合、まずは前洗浄としてＲＣＡ洗浄を行い、その後に酸化珪素膜を形成し、その後にプラズマによる窒化処理により酸化膜表面から窒素の混入を行い酸化珪素膜を形成していた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

ＲＣＡ洗浄とは、ＳＣ－１（ NH_4OH 、 H_2O_2 、 H_2O 混合液）やＳＣ－２（ HCl 、 H_2O_2 、 H_2O 混合液）や希フッ酸やＳＰＭ（ H_2SO_4 、 H_2O_2 ）洗浄シーケンスを組み合わせ、異物や有機物や金属汚染を除去する洗浄法であるが、 H_2O_2 によって酸化珪素膜が形成されるために処理終了後には１０Å程度の化学的酸化膜が形成されている。ゲート絶縁膜の薄膜化に伴い、トランジスタ特性を向上するためにはこの１０Å程度の化学的酸化膜の存在が無視できなくなっているが、この化学的酸化珪素膜の膜質は高温の熱処理によって形成された酸化膜に比べて膜質が悪く、その結果、その後に酸化珪素膜を形成し、その後にプラズマによる窒化処理により酸化膜表面から窒素の混入を行い酸化珪素膜を形成して形成したゲート絶縁膜も品質が優れず、トランジスタの特性向上を阻害している。

【０００４】

従って、本発明の主な目的は、プラズマにより形成された酸化珪素膜を含む高品質な絶縁膜をシリコン基板表面に形成可能な半導体装置の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明によれば、

シリコン基板表面を薬液によりエッチングした後に形成される酸化珪素膜を、基板温度８００℃以上で加熱する加熱処理工程と、

前記加熱処理された酸化珪素膜および／または前記加熱処理された酸化珪素膜上に形成された酸化珪素膜を窒素を含むプラズマにより窒化して酸化珪素膜を形成する酸化珪素膜形成工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【０００６】

好ましくは、前記加熱処理された酸化珪素膜および／または前記加熱処理された酸化珪素膜上に形成された酸化珪素膜ならびに前記酸化珪素膜によりゲート絶縁膜の一部または全部を構成する。

【０００７】

また、好ましくは、前記酸化珪素膜を基板温度８００℃以上で加熱する加熱処理を行う処理室内の処理雰囲気が減圧状態である。

【０００８】

また、好ましくは、前記酸化珪素膜の窒素のドーズ量が $1\text{E}15\text{ (}1\times10^{15}\text{) [atom/cm}^2\text{]}$ 以上である。

【０００９】

また、好ましくは、前記加熱処理工程の後、引続き基板温度８００℃以上で酸素ガスにより酸化珪素膜を形成する。

【００１０】

また、好ましくは、前記加熱処理工程の後、酸素を含むガスのプラズマ処理により酸化珪素膜を形成する。

【0011】

また、好ましくは、前記薬液が過酸化水素水混合液である。

【0012】

また、好ましくは、前記加熱処理工程では、 N_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe のうち少なくともいずれかを供給する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、プラズマにより形成された酸化珪素膜を含む高品質な絶縁膜をシリコン基板表面に形成可能な半導体装置の製造方法が提供され、トランジスタ特性の向上を図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の好ましい実施の形態においては、半導体デバイスの酸化珪素膜を含むゲート絶縁膜形成において、 $7\sim 12\text{ \AA}$ の薄膜の酸化膜に減圧ガス雰囲気にて 800°C 以上のアニール処理を行い、その後にプラズマ生成装置によって窒化処理後の酸化珪素膜中の窒素ドーズ量が $1E15\text{ (}1\times 10^{15}\text{) [atoms/cm}^2\text{]}$ 以上となるように窒化処理を行う。

【0015】

また、上記アニール処理後に再び酸化膜を形成し、その後にプラズマ生成装置によって窒化処理を行う。

【0016】

また、上記 $7\sim 12\text{ \AA}$ の薄膜の酸化膜が過酸化水素水混合液にて形成された化学的酸化膜である。

【0017】

また、アニール処理の温度が 800°C 以上であり、雰囲気ガスが N_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe が主成分である。

【0018】

次に、図面を参照して本発明の好ましい実施例について説明する。

【0019】

図1に本発明の好ましい実施例の処理のフローを示す。ゲート絶縁膜を形成する際はその前工程として薬液によるシリコン基板表面の清浄化が行われる。通常RCA洗浄と呼ばれる洗浄法によって異物、有機物、金属汚染を除去し、その最終工程において表面に 10 \AA 程度の薄い酸化膜を形成して表面の終端処理を行い表面や膜中に不純物が混入すること抑制している。しかしこの化学的に形成された酸化膜は高温熱処理によって形成された酸化膜に対して膜質が劣っており、ゲート絶縁膜の薄膜化に伴い、特性を向上するためにはこの 10 \AA 程度の化学的酸化膜の存在が無視できなくなっている。

【0020】

そこで、本実施例では高品質で薄い酸化膜を形成するために、この 10 \AA 程度の化学的酸化膜に対してアニール処理を行い、膜の緻密化による高品質化、昇華による薄膜化を図る。アニールとしては、例えば 1330 Pa 、 1000°C 、窒素雰囲気にて 10 秒程度の処理を行う。上記アニール条件では 10 \AA 程度の化学的酸化膜は 4 \AA 程度にまで薄膜化する。

【0021】

現在のゲート酸化珪素膜としては 4 \AA の下地酸化膜は薄すぎるので処理後に $8\sim 12\text{ \AA}$ となるように高品質な酸化膜を形成する。

【0022】

この酸化膜を形成するには、高温熱処理装置にて例えば 1330 Pa 、 850°C 、窒素希釈された酸素雰囲気にて 10 秒程度の処理を行う（熱酸化処理）。また、プラズマ生成

装置にて例えば酸素を活性化し、400℃、100Pa、RFパワー150Wで、30秒程度の処理を行い酸化膜を形成する方法もある（プラズマ酸化処理）。

【0023】

次に、この酸化膜に対してプラズマ生成装置にて窒化処理を行い、酸窒化膜を形成する。

【0024】

窒化処理条件は、例えば窒素1500sccm、5Pa、400℃、RFパワー150Wで、15秒程度の処理を行う。

【0025】

このとき、PMOSトランジスタにおけるB拡散による V_{th} のシフトを抑制しかつリーク電流を低減するために、酸化膜中の窒素のドーズ量が $1E15(1 \times 10^{15}) [atoms/cm^2]$ 以上となるように窒化処理を行う。なお、窒素のドーズ量は、 $1E16(1 \times 10^{16}) [atoms/cm^2]$ 以下であることが好ましい。

【0026】

図2に本発明の好ましい実施例による薄膜酸化膜の生成例を示す。図2は高温アニール後の酸化膜形成の処理時間依存性を示したものである。高温アニールを行うことによって酸化膜の膜厚が薄くなる。これはケミカル酸化膜が緻密化した効果や昇華したためと考えられるが、この後に高温熱処理やプラズマ処理によって高品質な薄膜の酸化膜を形成することができる。

【0027】

酸化膜に窒素を入れる目的としてPMOSトランジスタの閾値電圧シフトの抑制とリーク電流の抑制があるが、図3にゲート絶縁膜中の窒素ドーズ量とゲート絶縁膜のリーク電流の関係を示す。これは酸化膜が12Åの例だが、今後の薄膜化の要求に対しては上記目的を達成するためには、ますます窒素濃度を向上する必要性が高まることがわかる。

【0028】

本実施例の酸窒化膜をMOSトランジスタに適用し特性を比較評価した例として、図4に本実施例による薄膜高品質酸化膜によるMOSトランジスタの O_n 電流特性向上結果を示す。本実施例で薄膜でリーク電流の少ない酸化膜が形成されることによって O_n 電流を向上することができることがわかる。

【0029】

以上説明したように、本発明の好ましい実施例のゲート酸窒化珪素膜を形成することによって、リーク電流の少ない薄膜の酸窒化膜を形成できMOSトランジスタの特性を向上することができる。

【0030】

次に、本発明の好ましい実施例で好適に使用されるプラズマ処理装置について図5を参照して説明する。

【0031】

このプラズマ処理装置は、電界と磁界により高密度プラズマを生成できる変形マグネトロン型プラズマ源を用いて、ウェハ等の基板をプラズマ処理する基板処理装置（以下、MMT装置と称する）である。このMMT装置では、気密性を確保した処理室に基板を設置し、シャワープレートを介して反応ガスを処理室に導入し、処理室をある一定の圧力に保ち、放電用電極に高周波電力を供給して電界を形成するとともに磁界をかけてマグネトロン放電を起こす。放電用電極近傍の電子がドリフトしながらサイクロイド運動を続けて周回し、磁界に捕捉されるため電離生成率が高くなり高密度プラズマ生成が可能となる。この高密度プラズマによって反応ガスを励起分解させる。励起分解させた反応ガスにより、基板表面を酸化または窒化等の拡散処理をしたり、または基板表面に薄膜を形成したり、または基板表面をエッチングしたりする等、基板へ各種のプラズマ処理を施すことができる。

また、光源からの光により処理室内の基板を加熱できるようになっている。

【0032】

このMMT装置は、上側容器210と下側容器211とから構成された処理容器203を備える。下側容器211と、下側容器211の上に被せられる上側容器210とから内部にウェハ200を処理する処理室201が形成されている。上側容器210は窒化アルミニウムや酸化アルミニウム又は石英の誘電体でドーム型をして形成されており、下側容器211はアルミニウムで形成されている。

【0033】

上側容器210の上部には、シャワーヘッド236が設けられる。シャワーヘッド236には反応ガス導入用のガス導入口（図示せず）が連通して設けられている。シャワーヘッドの下部には処理室201内へガスを吹出す噴出孔であるガス吹出口239が設けられる。

【0034】

シャワーヘッド236は、側壁部材313と、蓋体233と、遮蔽プレート240と、バッファ室237と、開口238と、遮蔽プレート240と、ガス吹出口239とを備えている。

【0035】

バッファ室237は、処理室201の上部にガスが導入されるガス分散空間として設けられる。バッファ室237は、側壁部材313と、蓋体233と、開口周辺部229と、開口238を覆う遮蔽プレート240とから構成される。バッファ室237内には、遮蔽プレート240が設けられるので、実質的にガス分散空間は、蓋体233と遮蔽プレート240との間に形成される空間となる。蓋体233と遮蔽プレート240は石英で構成されている。

【0036】

開口238は、ウェハ200の主面と対向する処理室201の天井に設けられ、バッファ室237と処理室201とを連通するように構成される。

【0037】

遮蔽プレート240は、開口238をバッファ室237内側から覆って、バッファ室237内に導入されるガスを開口周辺部229に流すように構成される。

【0038】

ガス吹出口239は、遮蔽プレート240の下面外周部と開口238の周辺部との間に形成された隙間に設けられる。ガス吹出口239は、プラズマにさらされる処理室201に露出しないように、開口238の開口面よりも奥まったバッファ室237の内側に配置される。ガス吹出口239は、開口238の周方向に沿って複数個等間隔に形成され、遮蔽プレート240によって開口周辺部229に流れるガスを処理室201内にシャワー状に噴出するように構成される。

【0039】

上述したシャワーヘッド236から反応ガス230が処理室201に供給され、またセプタ217の周囲から処理室201の底方向へ基板処理後のガスが流れるように下側容器211の側壁にガスを排気する排気口であるガス排気口235が設けられ、ガス排気口235はガス排気管231に接続されている。

【0040】

処理室201内にプラズマ生成領域を形成するプラズマ生成手段280は、供給される反応ガスを励起させる放電手段と、電子をトラップする磁界形成手段とから構成される。

放電手段は、筒状電極215、整合器（図示せず）、高周波電源（図示せず）から構成される。磁界形成手段は、筒状磁石216から構成される。

【0041】

筒状電極215は、断面が筒状であり、好適には円筒状の電極で構成される。筒状電極215は処理室201の外周に設置されて処理室201内の筒状電極215近傍のプラズマ生成領域を囲んでいる。筒状電極215にはインピーダンスの整合を行う整合器（図示せず）を介して高周波電力を印加する高周波電源（図示せず）が接続されている。

【0042】

また、筒状磁石 2 1 6 は、断面が筒状であり、筒状の永久磁石で構成される。永久磁石の材質は、例えばネオジム系希土類コバルト磁石である。筒状磁石 2 1 6 は、筒状電極 2 1 5 の外表面の筒軸方向の上下端近傍 2 段に配置される。上下の筒状磁石 2 1 6、2 1 6 は、処理室 2 0 1 の半径方向に沿った両端（内周端と外周端）に磁極を持ち、上下の筒状磁石 2 1 6、2 1 6 の磁極の向きが逆向きに設定されている。従って、内周部の磁極同士が異極となっており、これにより、筒状電極 2 1 5 の内周面に沿って筒軸方向に磁力線を形成するようになっている。

【0 0 4 3】

処理室 2 0 1 の底側中央には、基板 2 0 0 を保持するための基板保持手段としてサセプタ 2 1 7 が配置されている。サセプタ 2 1 7 はウェハ 2 0 0 を加熱できるようになっている。サセプタ 2 1 7 は、内部に加熱手段としてのヒータ（図中省略）が一体的に埋め込まれている。

【0 0 4 4】

シャワーヘッド 2 3 6 の上部には光源 3 1 6 が設けられている。光源 2 3 6 は、中央に開口 3 1 7 を有する光源周辺部材 3 1 5 により、側壁部材 3 1 3 上に取り付けられている。側壁部材には冷却水通路 3 1 4 が設けられている。冷却水を流して熱を光源周辺部材 3 1 5 に加えない構造となっている。光源 3 1 6 と接触する光源周辺部材 3 1 5 の材質としては、熱伝導率の高い材質例えば、アルミニウムを用いる。熱・光が集中する部分は光源の周囲であるため、その局所的な部分に冷却水を流すことで、光源周辺部材 3 1 5 の温度上昇を低減させることができる。

【0 0 4 5】

光源からの光 3 0 1 は、開口 3 1 7、石英製の蓋体 2 3 3、石英製の反応ガス遮蔽プレート 2 4 0、開口 2 3 8 を介して基板 2 0 0 に照射され、基板 2 0 0 を加熱処理することができる。

【0 0 4 6】

この装置で、加熱処理（アニール）工程、熱酸化工程またはプラズマ酸化工程、プラズマ窒化工程を連続処理することができる。

【0 0 4 7】

また、ランプだけを用いたランプ加熱装置で、加熱処理（アニール）工程、熱酸化工程を行い、ランプが設けられていない放電用電極だけの MMT 装置でプラズマ酸化工程、プラズマ窒化工程を行うようにしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0 0 4 8】

【図 1】 本発明の好ましい実施例の処理フローを示す図である。

【図 2】 本発明の好ましい実施例による薄膜酸化膜の生成を説明するための図であり、高温アニール後の酸化膜形成の処理時間依存性を示している。

【図 3】 ゲート絶縁膜中の窒素ドーズ量とゲート絶縁膜のリーク電流の関係を示す図である。

【図 4】 本発明の好ましい実施例における薄膜高品質酸化膜による MOS トランジスタの O_n 電流特性向上結果を示す図である。

【図 5】 本発明の好ましい実施例で好適に使用される処理装置の概略縦断面図である。

【符号の説明】

【0 0 4 9】

- 2 0 0 … シリコン基板
- 2 0 1 … 処理室
- 2 0 3 … 処理容器
- 2 1 0 … 上側容器
- 2 1 1 … 下側容器
- 2 1 5 … 筒状電極

2 1 6 … 筒状磁石
2 1 7 … サセプタ
2 2 9 … 開口周辺部
2 3 0 … 反応ガス
2 3 1 … 排気管
2 3 3 … 蓋体
2 3 5 … ガス排気口
2 3 6 … シャワーヘッド
2 3 7 … バッファ室
2 3 8 … 開口
2 3 9 … ガス吹出口
2 4 0 … 反応ガス遮蔽プレート
3 0 1 … 光
3 1 3 … 側壁部材
3 1 4 … 冷却水通路
3 1 5 … 光源周辺部材
3 1 6 … 光源
3 1 7 … 開口

図 1

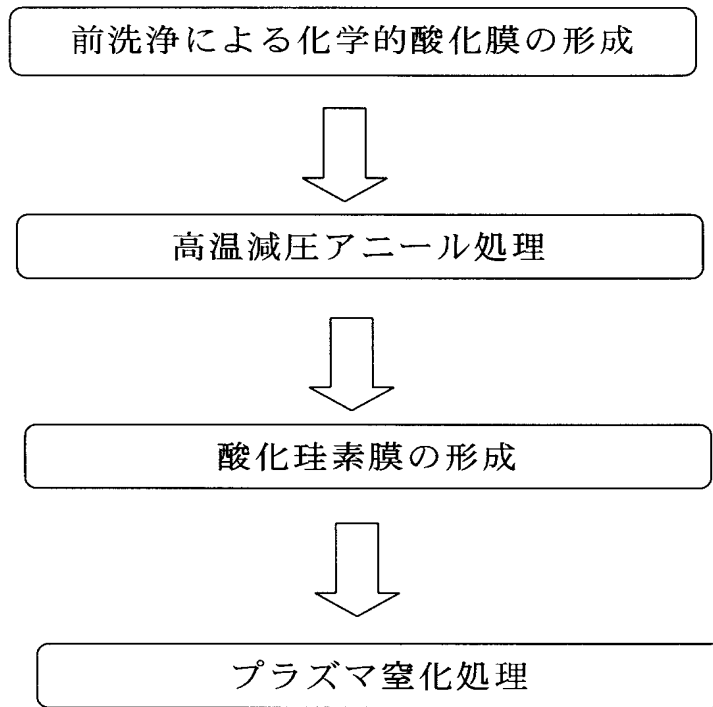


図 2

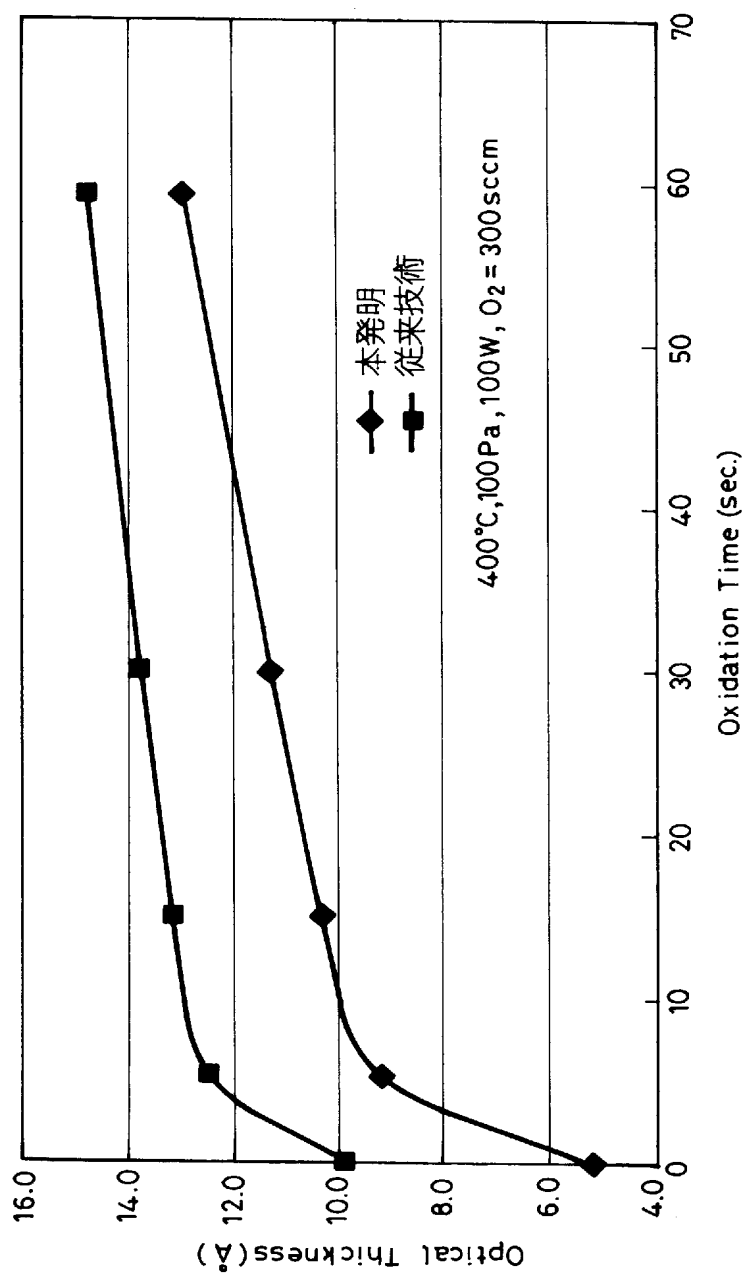


図 3

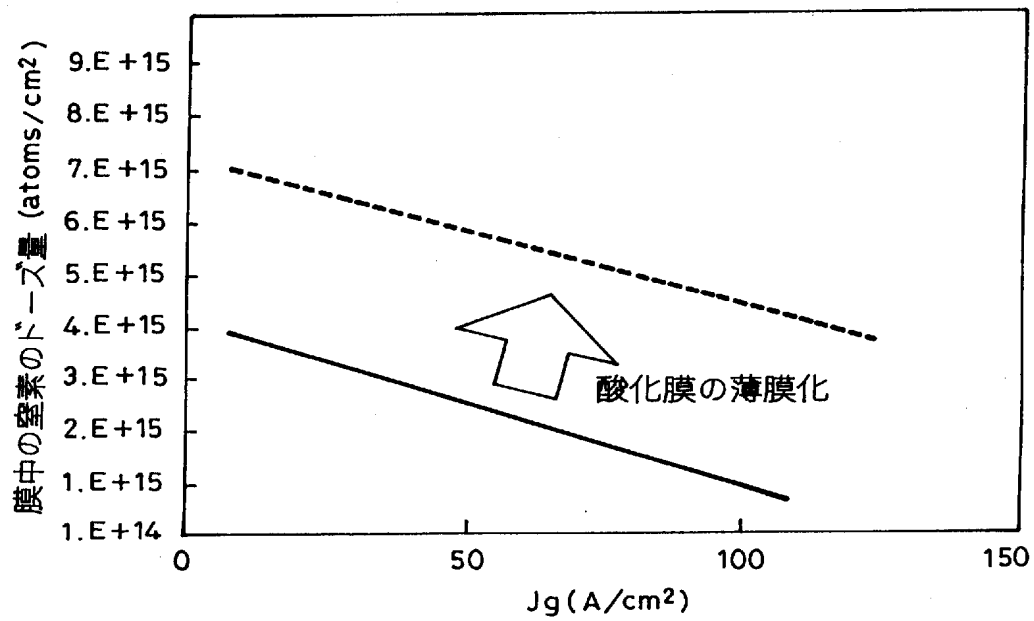
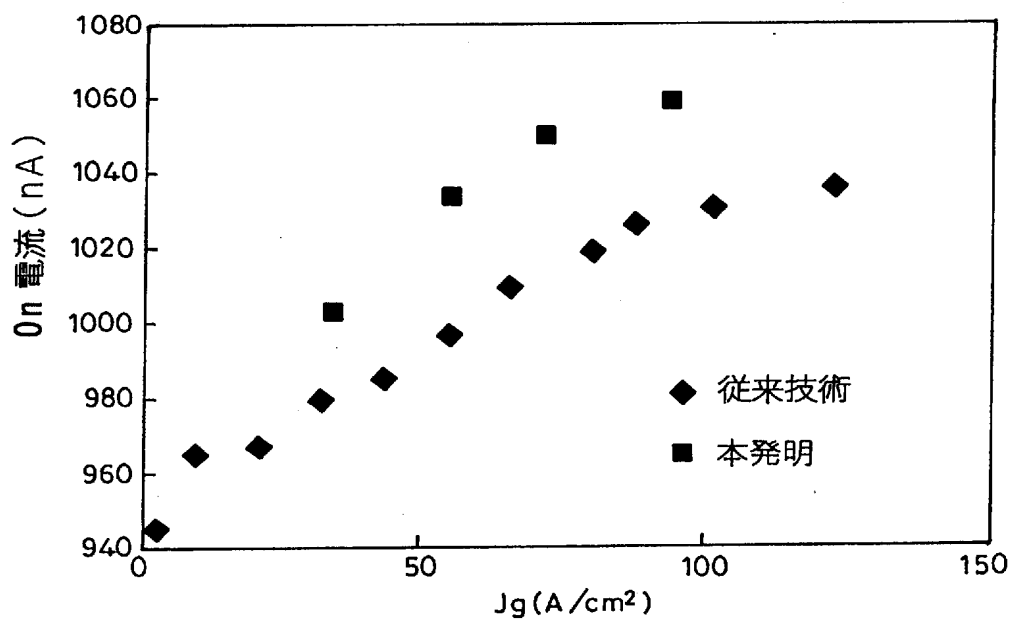


図 4



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プラズマにより形成された酸窒化珪素膜を含む高品質な絶縁膜をシリコン基板表面に形成可能な半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 シリコン基板表面を薬液によりエッチングした後に形成される酸化珪素膜を、前記シリコン基板温度800℃以上で加熱する加熱処理工程と、前記加熱処理された酸化珪素膜および／または前記加熱処理された酸化珪素膜上に形成された酸化珪素膜を窒素を含むプラズマにより窒化して酸窒化珪素膜を形成する酸窒化珪素膜形成工程とを有する。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 1 1 2 2

20010111

名称変更

3 0 0 0 7 5 9 0 2

東京都中野区東中野三丁目1 4 番 2 0 号

株式会社日立国際電気